

10/089 423

PCT/NL 00 / 00 6 99

#2

KONINKRIJK DER



NEDERLANDEN

Bureau voor de Industriële Eigendom

REC'D 3 0 NOV 2000

WIPO

PCT



4

Hierbij wordt verklaard, dat in Nederland op 30 september 1999 onder nummer 1013179,  
ten name van:

**STAHL INTERNATIONAL B.V.**

te Waalwijk

een aanvraag om octrooi werd ingediend voor:

"Werkwijze voor de bereiding van een coating, een gecoat substraat, plakmiddel, film of vel, een  
aldus verkregen product en bekledingsmengsel ten gebruike bij de werkwijze",  
en dat de hieraan gehechte stukken overeenstemmen met de oorspronkelijk ingediende stukken.

Rijswijk, 6 november 2000

De Directeur van het Bureau voor de Industriële Eigendom,  
voor deze,

K.H. Korving

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

10 31 / 9  
B. v.

30 SEP. 1999

UITTREKSEL

De uitvinding omvat een werkwijze voor de bereiding van een coating, een gecoat substraat, plakmiddel, film of vel. Hiertoe wordt een mengsel van een polyisocyanaat functionele verbinding, een polyepoxide functionele verbinding, polyanhydride functionele verbinding of een polyketon functionele verbinding of polymeer enerzijds en een verbinding met reactieve waterstof anderzijds, welk mengsel niet of nauwelijks reactief is bij kamertemperatuur en hoog reactief is onder bepaalde vooraf gekozen omstandigheden, aangebracht op een substraat bij kamertemperatuur, gevolgd door tot reactie brengen van de bovengenoemde verbinding door verhogen van de temperatuur. De verbinding met reactieve waterstof is bij kamertemperatuur een vaste stof, zoals poeder, korrels, vlokken of maaisel of een mengsel ervan, welk mengsel bij voorkeur vermalen is.

Voorts omvat de uitvinding de bij toepassing van de werkwijze verkregen producten en ook het bekledingsmengsel ten gebruike bij de werkwijze volgens de uitvinding.

Werkwijze voor de bereiding van een coating, een gecoat substraat, plakmiddel, film of vel, een aldus verkregen product en bekledingsmengsel ten gebruike bij de werkwijze.

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor bereiding van een coating, bekleed substraat, plakmiddel, film of vel, op een aldus verkregen product en op een bekledingsmengsel ten gebruike bij de werkwijze.

5 In de loop der jaren zijn er verscheidene methoden ontwikkeld voor het zoveel mogelijk oplosmiddel vrij toepassen van polyurethaan bij de bereiding van coatings, films, etc. Hierbij wordt gestreefd naar produkten met een hoog vaste stofgehalte.

10 Een van de bekende methoden is de omzetting van een polyisocyanaat of een isocyanaat functionele polyurethaanprepolymeer met een polyol bij 160-180°C. Deze methode resulteert in het verkrijgen van flexibele films met een middelmatige sterkte. Een nadeel van deze methode is echter dat de "pot-  
15 life" van het mengsel beperkt is tot  $\pm$  3 uur.

Daar er gestreefd wordt naar reactietijden van 2 tot 3 minuten is het duidelijk dat met de bekende methode slechts een partiële reactie plaatsvindt binnen die tijd met het gevolg, dat de reactie tijdens opslag bij kamertemperatuur  
20 tussen de nog niet gereageerde componenten doorgaat. Het gevolg hiervan is dat de verkregen films onmiddellijk na de harding kleverig zijn met het nadeel dat bijvoorbeeld het beklede textiel niet opgerold kan worden.

Een tweede methode, die tot nu toe wordt toegepast  
25 is de reactie tussen een geblokkeerd polyisocyanaat en een polyamine of polyol. Vooral met polyaminen kunnen sterke films worden verkregen. Het nadeel van deze methode is echter dat

wanneer het blokkeringsmiddel bijvoorbeeld een ketoxime is, zoals butanonoxime, verdampt dit oxime tijdens de reactie onder achterlating van butanonoximeresten in de film. Bij later gebruik van de film kunnen toxische dampen vrijkomen en bovendien heeft de film een onaangename geur. Andere type blokkeringsmiddelen, zoals dimethylpyrazool en triazooltype verbindingen, malonzure esters of acetoacetaten, en -caprolactam hebben het nadeel dat zij een lange reactietijd nodig hebben om te worden losgekoppeld van het isocyanaat en dat zij in enige mate in de film achterblijven als niet-gepolymeriseerde moleculen. Ook in dit geval verkrijgt men films met een onaangename geur.

Verder kan worden gedacht aan de combinatie van een polyisocyanaat en een polyamine, waarvan de aminefuncties worden gedeactiveerd door de reactie met een maleïnezuurester onder vorming van een aspartaat. Ondanks de deactivering van de aminefuncties heeft de combinatie met een polyisocyanaat een te beperkte potlife.

Nog een andere methode omvat de toepassing van inwendig geblokkeerde polyisocyanaten, die als verknopers werken voornamelijk in poedercoatings. Hierbij dient een geïncorporeerd uretdion als inwendig blokkeringsmiddel. Bij voortgezette verhitting gaat het uretdion splitsen onder vorming van twee isocyanaatfuncties, die verder reageren met een verbinding met reactieve waterstof. De hardingstijd bij 180°C bedraagt ten minste 15 min., hetgeen te lang is.

Samengevat kan gesteld worden dat de tot nu toe bekende methoden ernstige nadelen hebben, zoals een korte "pot-life", lange reactieduur en het vrijkomen van toxische dampen. Bovendien verkrijgt men producten, die onaangenaam ruiken.

De onderhavige uitvinding beoogt thans een werkwij-

ze te verschaffen waarbij de bovengenoemde nadelen op doeltreffende wijze worden opgeheven.

Hiertoe heeft de onderhavige werkwijze betrekking op de bereiding van een coating, een gecoat substraat, plak-  
5 middel, film of vel, met het kenmerk, dat een mengsel van een polyisocyanaat functionele verbinding, een polyepoxide functionele verbinding, polyanhydride functionele verbinding of een polyketon functionele verbinding of polymeer enerzijds en een verbinding met reactieve waterstof anderzijds, welk mengsel  
10 niet of nauwelijks reactief is bij kamertemperatuur en hoog reactief is onder bepaalde vooraf gekozen reactieomstandigheden, wordt aangebracht op een substraat bij kamertemperatuur, gevolgd door tot reactie brengen van de bovengenoemde verbindingen door verhogen van de temperatuur.

15 Verrassenderwijze is gebleken, dat de aan de stand van de techniek gevende problemen zich niet meer voordoen en dat er met behulp van de werkwijze volgens de uitvinding coatings, plakmiddel, films, vellen, beklede substraten worden verkregen onder toepassing van een aan de warmte uithardend  
20 bekledingsmengsel volgens de uitvinding.

Gebleken is op verrassende wijze dat de potlife van het bekledingssysteem van onze uitvinding naar verhouding lang is, de reactie naar verhouding snel plaatsvindt en dat er van de verkregen producten geen toxische dampen vrijkomen en dat  
25 bovendien de verkregen producten geurvrij zijn.

Omdat de verbinding met de reactieve waterstof die in het bekledingsmengsel volgens de onderhavige uitvinding wordt gebruikt bij kamertemperatuur niet of nauwelijks reageert met de polyisocyanaat functionele verbinding, de polyepoxide functionele verbinding, de polyanhydride functionele  
30 verbinding of de polyketon functionele verbinding of polymeren

daarvan zullen de mengsels naar verhouding een lange pot-life hebben, hetgeen vanzelfsprekend uiterst gunstig is in verband met de verwerkbaarheid van het bekledingsmengsel volgens de uitvinding. Dit betekent dat bij kamertemperatuur een dergelijk mengsel ten minste gedurende 1 dag stabiel is. Diverse van de volgens de uitvinding gebruikte verbindingen met reactieve waterstoffen zijn zo inert dat de bekledingsmengsels stabiel blijven in één potsysteem.

De reden dat de verbinding met reactieve waterstof niet of weinig reactief is bij kamertemperatuur is dat de mengsels van enerzijds de isocyanaat functionele verbinding, de epoxide-functionele verbinding, de polyanhydride functionele verbinding of de, keton functionele verbinding of overeenkomstige polymeer, en anderzijds de verbinding met het reactieve waterstof een tweefase systeem vormen, d.w.z. een heterogeen systeem. Voor het waarborgen van een dergelijk heterogeen systeem komt de verbinding met reactief waterstof in het mengsel voor als vaste stof bijvoorbeeld als poeder, korrel, vlokken of maalsel of een mengsel ervan. Het verdient de voorkeur wanneer de verbinding met reactieve waterstof als een fijn gemalen poeder wordt gebruikt, omdat dit een groter reactief oppervlak waarborgt.

Het verdient voorts de voorkeur dat er een dispersie wordt gemaakt door de verbinding met reactieve waterstof in te mengen in een materiaal, dat inert is, met andere woorden niet reageert met de verbinding met reactieve waterstof en ook niet met de isocyanaatfunctionele verbinding de epoxide functionele verbinding, de anhydride functionele verbinding, de keton functionele verbinding of polymeer voorafgaande aan de uiteindelijke reactie.

Een dergelijke dispersie wordt verkregen door het

dispergeren van de verbinding met reactieve waterstof in het inerte materiaal door middel van conventionele technieken, bijvoorbeeld een roerder, een kogelmolen of soortgelijke technieken. Door toepassing van het inerte materiaal verkrijgt men  
5 een nog kleinere deeltjesgrootte en derhalve een groter oppervlak dan wanneer de verbinding met actieve waterstof als vaste stof zonder een dergelijk hulpmiddel wordt gemalen. De verbinding met reactieve waterstof zal bij vooraf gekozen omstandigheden snel reageren met de polyisocynaat functionele verbinding, polyepoxide functionele verbinding polyanhydride functionele verbinding, of de polyketon functionele verbinding of  
10 een polymeer ervan. Een dergelijke vooraf gekozen omstandigheid kan bijvoorbeeld een plotselinge verhoging van temperatuur zijn. Het gevolg van deze temperatuursverhoging is dat de  
15 verbinding met de reactieve waterstof gaat verweken of in het systeem zal oplossen, waardoor de reactieve plekken van de moleculen vrij kunnen bewegen en door diffusie in het gehomogeniseerde mengsel de reactie met de polyisocynaat functionele verbinding, de polyepoxide functionele verbinding polyanhydride functionele verbinding of de polyketon functionele verbinding of polymeer ervan zal plaatsvinden. Het homogeniseren bij  
20 hogere temperaturen vindt efficiënter plaats, waardoor de reactie niet alleen sneller maar ook vollediger zal verlopen. De kwaliteit van de hierbij verkregen films of coatings neemt toe  
25 naar mate de deeltjesgrootte van de verbinding met reactieve waterstof afneemt.

Bijzonder goede films en coatings worden verkregen wanneer de deeltjesgrootte ligt tussen 0,5-200  $\mu\text{m}$ . De voorkeur verdient wanneer de deeltjesgrootte tussen 0,5-60  $\mu\text{m}$  ligt en  
30 de meeste voorkeur gaat uit naar een deeltjesgrootte van 0,5-15  $\mu\text{m}$ .

Teneinde een maximale potlife te bereiken mag de verbinding met reactieve waterstof bij kamertemperatuur niet smelten of verweken in het reactiemengsel.

Voorbeelden van verbindingen met reactieve waterstof, waarmee volgens de uitvinding goede resultaten worden verkregen, zijn polyhydraziden, polysemicarbaziden, polysulfonylhydraziden, carbodihydrazide, guanidine of guanidinezout, een polyamine of een geblokt polyamine. Adipinedihydrazide en carbodihydrazide verdienen de voorkeur, omdat deze verbindingen inert zijn in het reactiemengsel bij kamertemperatuur gedurende ten minste gedurende één jaar, hetgeen uiteraard bijzonder gunstig is. Bovendien reageren het adipinezuurdihydrazide en de carbodihydrazide onmiddellijk met een polyisocyaanaten, een polyepoxide een polyanhydride of polyketon functionele verbinding of een polymeer ervan bij een temperatuur van 80-180°C of hoger

Volgens de uitvinding neemt men gewoonlijk voor het polysemicarbazide ethaandisemicarbazide, butaandisemicarbazide, propaandisemicarbazide, hexaandisemicarbazide, para-benzeendisemicarbazide, toluen-2,4-disemicarbazide, toluen-2,6-disemicarbazide, bis(4-semicarbazidofenyl)ether, bis(4,4'-hydrazido)-3,3'-dimethoxybifenyl, di-N,N'-methylamino-ureum, 3'-semicarbazidomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylsemicarbazide 4,4'-methyleen-bis(cyclohexeensemicarbazide) of mengsels ervan.

Als polysulfonylhydraziden gebruikt men volgens de uitvinding in de regel p,p'-oxybisbenzeensulfonylhydrazide; bis(methylhydrazido)sulfaat, bis(methylhydrazidosulfonyl)-piperazine, bis p-(hydrazidosulfonylamino)benzeen.

Voor een guanidinezout neemt men gewoonlijk guanidinehydrochloride, guanidineacetaat, guanidinecarbonaat of gu-



anidinenitraat.

Gunstige resultaten worden volgens de uitvinding verkregen wanneer het polyamine of polyaminezout piperazine, piperazinediacetaat, piperazinedihydrochloride, lysine, lysinehydraat, diaminoisoforondiacetaat of diamonoisoforondihydrochloride is.

Reeds eerder is erop gewezen dat het gunstig is wanneer de verbinding met actieve waterstof wordt gebruikt te zamen met een materiaal, dat inert is zowel ten opzichte van de actieve waterstof als naar het andere reagens van het reactiemengsel, welk materiaal bij voorkeur een polyether, een polyester, een polycarbonaat, een polyacrylaat, een polyvinylalkylether, een polyurethaan, al of niet gesubstitueerd door substituenten, die niet met de verbinding met reactieve waterstof reageren, en niet of nauwelijks reageren met isocyaanaat functionele verbinding is of een plastificeermiddel van de verbindingen van ftaalalkylesters, adipine alkylesters, sebacinealkylester, dodecaanalkylesters, polyesters, fosfaatesters, vetzure esters, rechte of vertakte natuurlijke of minerale oliën, gesulfoneerde oliën, geëthoxyleerde oliën, geëpoxideerde oliën, vetzuren, sulfonamiden, vetvloeistoffen, een aprotisch oplosmiddel of lecithine is of een mengsel hiervan, welk materiaal eventueel vermengd kan zijn met water.

Een belangrijk aspect van de onderhavige werkwijze is dat de reactie plaatsvindt in een reactiemengsel dat zo min mogelijk oplosmiddelen bevat en in elk geval minder dan 30% en bij voorkeur minder dan 10%. Uiteraard verdient de meeste voorkeur wanneer gewerkt wordt in een oplosmiddelvrij medium.

Volgens de uitvinding wordt de polyisocyaanaat functionele verbinding of polymeer, de polyketon functionele verbinding of polymeer, de polyepoxy functionele verbinding of

polymeer of de polyanhyride of polymeer en de verbinding met reactieve waterstof met elkaar worden vermengd in een stoichiometrische verhouding van 0,5 tot 1,5, bij voorkeur 0,9-1,1 en vervolgens wordt het verkregen mengsel op een substraat aangebracht en het aldus beklede of geïmpregneerde substraat wordt verhit tot een temperatuur van 30-300°C gedurende 1-20 min. en bij voorkeur tot 80 tot 200°C gedurende 1-10 min.

Opgemerkt wordt dat op verrassende wijze is gebleken dat wanneer een polyisocyaanaat functionele verbinding of polymeer en de verbinding met reactie waterstof met elkaar worden vermengd in een stoichiometrische verhouding van 0,5-1,5 en bij voorkeur in een verhouding van 0,9-1,1 en daarna het verkregen mengsel wordt aangebracht op een substraat en het aldus beklede substraat wordt ondergedompeld in water van 20-100°C gedurende 0,5-10 min., de reactie tussen de componenten op benodigde wijze plaatsvindt.

De isocyaanaat functionele verbinding of polymeer is gewoonlijk een polyisocyaanaat of een isocyaanaat functionele polyurethaan polymeer.

Opgemerkt wordt, dat er ureumfuncties worden verkregen door reactie van de isocyaanaatfuncties en de  $\text{NH}_2$ -functies

De keton functionele verbinding of polymeer volgens de uitvinding is bij voorkeur een keton functioneel polymeer-polyurethaan met eindstandige ketonfuncties, en/of met ketonfuncties in de hoofdketen en/of in de zijketen. Bij de reactie van de  $\text{NH}_2$  met de keton ontstaat een ketimine.

De anhyride functionele verbinding volgens de uitvinding is gewoonlijk een polyanhyride of een copolymeer met anhyride functies. Bij de reactie van de  $\text{NH}_2$  met de anhyride worden amidefuncties gevormd.

De epoxide functionele verbinding volgens de uitvinding is gewoonlijk een polyepoxide of een epoxide houdende polymeer. Bij de reactie van de  $\text{NH}_2$  met de epoxide gaat de epoxide ring open en worden er secundaire of tertiaire amine functies gevormd.

De uitvinding strekt zich voorts uit tot coating, gecoat substraat, plakmiddel, film, vel of geïmpregneerd substraat, dat verkregen is door toepassing van de werkwijze volgens de uitvinding.

10           Gebleken is, dat de aldus verkregen films, coatings, etc. bijzonder sterk zijn, droog zijn, flexibel zijn en bovendien UV-bestendig.

          Gebleken is dat wanneer men de werkwijze en de resultaten van de onderhavige uitvinding vergelijkt met andere door warmte-toevoer uithardende oplosmiddel-vrije of oplosmiddel-arme systemen er diverse voordelen zijn. Ten opzichte van een systeem waarbij een polyisocyanaat functionele verbinding of polymeer reageert met een polyol heeft het verkregen mengsel van de uitvinding een langere potlife, terwijl bij  
15           verhoogde temperaturen een snellere en zelfs onmiddellijke een meer complete reactie plaatsvindt. De hierbij verkregen films, coatings, etc. zijn sterker, omdat tijdens de reactie ureumfuncties worden gevormd door de reactie van de isocyanaat functionele verbinding en het amine of hydrazide, terwijl bij  
20           de reactie van een isocyanaat en een OH-functie een urethaan functie wordt gevormd. Bekend is, dat ureumfuncties een extra sterkte opleveren vanwege de aanwezigheid van waterstof op het stikstofatoom van de ureumfunctie, waardoor waterstofbruggen kunnen worden gevormd.

30           Bij systemen, waarbij gebruik wordt gemaakt van geblokkeerde isocyanaten in combinatie met polyaminen worden

films of coatings verkregen met vergelijkbare sterkte maar met een grotere uiterste rekbaarheid en uiterste trekspanning. De potlife is langer, er vindt geen verdamping van toxische reagentia plaats zoals butanonoxime of achtergebleven laag moleculair materiaal zoals dimethylpyrazool of triazool types, malonesters of acetoacetaten, terwijl bovendien de verkregen films of coatings geurvrij zijn. Het zal duidelijk zijn dat de werkwijze volgens de uitvinding een uiterst milieu vriendelijke werkwijze is.

10 Bij systemen volgens de uitvinding waarbij een polyisocyanaat tot reactie wordt gebracht met het polyamine, waarbij de aminefuncties worden gedeactiveerd door reactie met maleïnezuurester onder vorming van een aspartaat, blijkt de mengsels volgens de onderhavige uitvinding een veel langere  
15 potlife te hebben.

Bij een systeem, waarbij de ingebouwde uretdion als inerte blokkeringsmiddel fungeert blijkt de reactietijd veel korter te zijn bij verhoogde temperaturen.

Tenslotte strekt zich de uitvinding uit tot het bekledingsmiddel enerzijds van een polyisocyanaat functionele verbinding, een polyepoxide functionele verbinding, een polyanhydride functionele verbinding of een polyketon functionele verbinding of polymeer en anderzijds een verbinding met reactieve waterstof, die niet of nauwelijks reactief is bij kamertemperatuur en hoog reactief is onder bepaalde gekozen omstandigheden, welk mengsel geschikt is voor toepassing volgens de  
20 onderhavige werkwijze.  
25

Het bekledingsmengsel volgens de uitvinding is stabiel bij kamertemperatuur gedurende ten minste 1 dag en bij  
30 voorkeur is het bekledingsmiddel bij kamertemperatuur te beschouwen als één potsysteem.

De verbinding met de reactieve waterstof uit het bekledingsmengsel is een vaste stof, zoals poeder, korrels, vlokken, of een maaisel of een mengsel ervan, waarbij het de voorkeur verdient, wanneer de verbinding met reactieve waterstof een fijn gemalen poeder is

Bij voorkeur is de verbinding met reactieve waterstof in het mengsel aanwezig in gemalen vorm als dispersie in een materiaal dat met de verbinding met reactieve waterstof niet reageert met andere woorden een materiaal dat inert is.

De deeltjesgrootte van de fijn gemalen poeder of van de dispersie van de verbinding met reactieve waterstof bedraagt gewoonlijk 0,5-200  $\mu\text{m}$ , bij voorkeur 0,5-60  $\mu\text{m}$ , terwijl een deeltjesgrootte van 0,5-15  $\mu\text{m}$  de meeste voorkeur verdient.

Het mengsel van de isocyanaat functionele verbinding en de reactieve waterstof bevattende verbinding kan worden aangebracht op een substraat. Het kan worden gebruikt als film, vel, in hechtmiddelen, afdichtmiddelen en in coatings. Het genoemde mengsel kan worden aangebracht op elk willekeurig substraat, waaronder leer of kunstleer, metalen, hout, glas, kunststoffen, papier, papierboard, textiel, non-woven, doek, schuim en dergelijke door middel van conventionele methoden, zoals spuiten, flow-coating, roller-coating, transfer coating dompelen, en dergelijke. Het geharde materiaal kan verder worden voorzien van lagen, zoals een toplaag of kan worden vastgehecht aan één der bovengenoemde substraten, al of niet met behulp van een lijm via direct- of via transfer coating technieken.

Aan het functionele polymeer en/of de dispersie kunnen alle noodzakelijke en voor de coating relevante hulpstoffen die voor de applicatie en/of de eigenschappen nodig zijn worden toegevoegd, bijvoorbeeld vulmiddelen, kleurstof-

fen, pigmenten, siliconen, matteringsmiddelen, vloeingsmiddelen, opschuimmiddelen, vlamvertragers en dergelijke.

De onderhavige uitvinding kan onder andere op de volgende terreinen worden toegepast.

5           Zo kan bijvoorbeeld de onderhavige werkwijze worden aangewend voor de bereiding van een bekleed textiel, dat als een synthetisch leer kan worden gebruikt. Hiertoe wordt een hechttingslaag op textiel aangebracht, gevolgd door het aanbrengen van een mengsel van een polyurethaan prepolymer en  
10 een hydrazide-, semicarbazide-, amine of aminezoutmaatsel van de uitvinding op de hechttingslaag, waarna dit mengsel wordt gehard bij verhoogde temperatuur tussen 80 en 250°C. De bekleding kan verder worden voorzien van reliëf bij 80-250°C.

Door de boven beschreven procedure te herhalen aan  
15 de rugzijde van het textiel kan een dubbelzijdig bekleed textiel worden verkregen.

Alternatief kan de werkwijze worden toegepast voor de vervaardiging van een bekleed substraat, dat gebruikt kan worden als synthetisch leer via zogenaamde transfer-bekleding,  
20 waartoe eerst een zogenaamde "skincoat" wordt aangebracht op loslatend papier, gevolgd door de bereiding van een tussenbekleding door het aanbrengen van een mengsel van een polyurethaanprepolymer en een hydrazide-, semicarbazide-, amine of aminezoutmaatsel volgens de uitvinding op de "skincoat" ge-  
25 volgd door harding van dit mengsel bij verhoogde temperatuur, welke temperatuur kan liggen tussen 80 en 250°C, waarna een hechtende laag wordt aangebracht op de tussenlaag, waarin een stuk textiel wordt gelamineerd en het aldus verkregen materiaal wordt gedroogd, waarna het loslatende papier wordt verwij-  
30 derd.

De boven beschreven methode kan ook worden toege-

past voor de vervaardiging van bijvoorbeeld beklede leer-, beklede polyvinylchloride-, beklede non-woven- en beklede gecoa-guleerde polyurethaansubstraten.

Alternatief kan de onderhavige werkwijze worden  
5 toegepast voor het vervaardigen van een bekleed polyvinylchloride, die gebruikt kan worden als synthetisch leer via transfer-coating, waarbij eerst op loslatend papier een skincoat wordt gerealiseerd, gevolgd door de vervaardiging van een tussenlaag door het aanbrengen van een mengsel van een polyurethaanprepolymeer en een hydrazide-, semicarbazide-, amine of  
10 aminezoutmaalsen volgens de uitvinding op de skincoat, waarna dit mengsel wordt gehard bij verhoogde temperatuur, die kan liggen tussen 80 en 250°C, waarna een compact polyvinylchloridesubstraat op de "high solids" bekleding wordt gerealiseerd  
15 door het aanbrengen van een polyvinylchloride pasta op de "high-solids" coat, eventueel gevolgd door het lamineren van een stuk textiel in de polyvinylchloridepasta, waarna tenslotte de polyvinylchloridepasta wordt gehard.

Ook kan de onderhavige methode worden toegepast  
20 voor de vervaardiging van een gevormd materiaal door zogenaamde "inmould coating", waarbij een mengsel van een polyurethaanprepolymeer en een hydrazide-, semicarbazide-, amine of een aminezoutmaalsel volgens de uitvinding en eventueel een niet-reactief oplosmiddel wordt versproeid in een matrix, tot  
25 dat de gewenste laagdikte wordt verkregen. De matrix kan worden verhit tijdens het sproeiproces of na het sproeiproces. Na de harding kan het gevormde materiaal worden verwijderd.

De uitvinding wordt thans nader toegelicht aan de hand van de volgende voorbeelden, waartoe de uitvinding echter  
30 niet beperkt is. Het spreekt voor zich dat binnen het kader van de beschermingsomvang van de onderhavige uitvinding vele

andere uitvoeringsvormen mogelijk zijn.

### Examples

5

#### Example 1

Preparation of an alifatic polyether based isocyanate functional polyurethane prepolymer.

Under a nitrogen atmosphere 112.78 g (507.56 mmole) of 3-isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanate (hereafter referred to as IPDI) was added to a mixture of 139.21 g (138.24 mmole) of a polypropylene glycol with a molecular weight of 1007, 163.77 g (81.89 mmole) of a propylene glycol with a molecular weight of 2000 and 4.2 g (31.34 mmole of trimethylol propane) at 60-70 °C while stirring. The mixture was heated to 100 °C and reacted at this temperature for 2 hrs to form a polyurethane prepolymer. After 1 hr of reaction time 0.1 g of tinocatoate was added as a catalyst. The reaction mixture was cooled down. The amount of remaining NCO was measured and appeared to be 4.43.

#### Example 2

Preparation of an alifatic polyester based isocyanate functional polyurethane prepolymer.

Under a nitrogen atmosphere a 107.12 g (482 mmole) of IPDI was added to a mixture of 141.81 g (151.67 mmole) of a polyester diol with a molecular weight of 935 available from Occidental as Ruco S1015-120, 166.83 g (55.61 mmole) of a polyesterdiol with a molecular weight of 3000 available from Occidental as Ruco S1015-35 and 4.2 g (31.34 mmole of trimethylol propane) at 60-70 °C while stirring. The mixture was hea-



ted to 100 °C and reacted at this temperature for 2 hrs to form a polyurethane prepolymer. After 1 hr of reaction time 0.1 g of tin octoate was added as a catalyst. The reaction mixture was cooled down. The amount of remaining NCO was measured and appeared to be 3.99.

### Example 3

Preparation of an aromatic polyether based isocyanate functional polyurethane prepolymer.

The procedure of example 1 was repeated with the exception that the IPDI was replaced by 88.31 g (507.56 mmole) of toluene diisocyanate (hereafter referred to as TDI) and the reaction was executed at 90-95 °C. The NCO amount appeared to be 4.60.

### Example 4

Preparation of an aromatic polyester based isocyanate functional polyurethane prepolymer.

The procedure of example 2 was repeated with the exception that the IPDI was replaced by 173.9 g (492 mmole) of TDI and the reaction was executed at 90-95 °C. The NCO amount appeared to be 4.23.

### Example 5

Preparation of a ketone functional polyurethane polymer from a isocyanate functional polyurethane prepolymer and hydroxyacetone

Under a nitrogen atmosphere a mixture of 100 g of the polyurethane prepolymer from example 1 and 7.81 g (105.48 mmole) of hydroxyacetone were heated to 100 °C. The mixture was stirred for 2 hrs at 100 °C. After 1 hr of reaction time

0.1 g of tinocatoate was added as a catalyst. The disappearance of NCO was checked by IR-spectroscopy by following the NCO signal at  $2269\text{ cm}^{-1}$ .

5                    Example 6

Preparation of a ketone functional polyurethane polymer.

Under a nitrogen atmosphere a mixture of 68.42 g (308 mmole) of IPDI was added to 251 g (171 mmole) of a ketone functional polyester obtainable from NeoResins as PEC 205 in 80 g of dipropylene glycole dimethyl ether at  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  while stirring. The mixture was heated to  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  and reacted at this temperature for 2 hrs to form a polyurethane prepolymer. After 1 hr of reaction time 0.1 g of tinocatoate was added as a catalyst. The reaction mixture was cooled down. The amount of remaining NCO was measured using a sample of 10 g, which appeared to be 2.71.

18.65 g (252 mmole) of methoxyethylamine was added to the obtained polyurethane prepolymer and the mixture was stirred for 15 min at  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . The disappearance of NCO was checked by IR-spectroscopy by following the NCO signal at  $2269\text{ cm}^{-1}$ .

Example 7

25                    Preparation of a ketone functional polyurethane polymer from a isocyanate functional isocyanurate and hydroxyacetone

Under a nitrogen atmosphere a mixture of 151 g (259 mmole)  $\text{N,N',N''}$ - triisocyanatohexylisocyanurate and 57.50 g (777 mmole) of hydroxyacetone in 52.13 g of dipropylene glycol dimethyl ether were heated to  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . The mixture was stirred

for 2 hrs at 90 ° C. After 1 hr of reaction time 0.1 g of tinooctoate was added as a catalyst. The disappearance of NCO was checked by IR-spectroscopy by following the NCO signal at 2269 cm<sup>-1</sup>.

5

#### Example 8

Comparative example: preparation of a film from a MEK-oxime blocked polyurethane polymer and a amine functional crosslinker.

10

9.39 g (105.48 mmole) of mekoxime was added to 100 g of the prepolymer of example 1 at 60-65 °C. The mixture was stirred for 2 hrs at 70 °C. The disappearance of the NCO was checked by the absence of the NCO-signal in the Infrared spectrum at 2270 cm<sup>-1</sup>. The product was cooled down and mixed with 12.47 (52.4 mmole) of 3,3'-dimethyl-4,4'-diaminodicyclohexylmethan and 0.1 g of a 10 % solution of dibutyltinlaureate in dipropylene glycol dimethyl ether as catalyst.

200 µm films were prepared and cured at 180 °C for 5 min.

#### Example 9

Comparative example: preparation of a film from a OH-functional polyurethane polymer and a NCO-crosslinker

25 A: preparation of the OH-functional prepolymer:

Under a nitrogen atmosphere 264 g (132) mmole of a polypropyleneglycol with a molecular weight of 2000 and 7.92 (88) mmole of 1,3-butanediol were heated to 80 °C. 97.68 (440 mmole) of IPDI was added and the mixture was stirred for 2 hrs at 100 °C. After 1 hr of reaction time 0.1 g of tinooctoate was added as a catalyst. The reaction mixture was cooled down

30

and the amount of remaining NCO in the resulting prepolymer was determined by titration and appeared to be 4.6. 36.21 g (402 mmole) of 1,3- butanediol and 0.1 g of dibutyl tinlaureate was added and the mixture was heated to 100 ° for two hrs.

5 The disappearance of the NCO was checked by the absence of the NCO-signal in the Infrared spectrum at  $2270\text{ cm}^{-1}$ . The product was cooled down and had an OH-amount of 2.13 meq/g

B: preparation of an NCO-crosslinker: 14.4 g (240 mmole) of n-propanol was added within 30 min to 102.2 gr (containing 600 mmole of NCO) of) N,N',N''-triisocyanatohexylisocyanurate, whereafter the mixture was stirred and heated at 80° for 2 hrs . After 1 hr of reaction time 0.1 g of tinocctoate was added as a catalyst. The reaction mixture was cooled down and the amount of remaining NCO in the resulting polymer  
15 was determined by titration and appeared to be 12.0

A 200  $\mu\text{m}$  film was prepared from a mixture of 13 gr of the product of A and 9.2 g of the product of B with 0.05 g of a 10 % solution of dibutyltinlaureate in dipropylene glycol dimethyl ether as catalyst 0.1 The film was cured for 5 min at  
20 160°C.

#### Example 10

Preparation of a semicarbazide from 4,4'-methylenebis(cyclohexylisocyanate) and hydrazine.

25 26.2 g (100 mmole) of 4,4'-ethylenebis(cyclohexylisocyanate) in 26.2 g of dipropylene glycol dimethyl ether was added to 12 g (240 mmole) of hydrazine in 18 g of isopropanol and 12 g of of dipropylene glycol dimethyl ether while keeping the temperature below 25 °C by cooling with ice.  
30 A white precipitate appeared. After stirring for 30 min the precipitate was filtered of and rinsed with dipropylene glycol

dimethyl ether. The product was dried at 80 °C. The yield was 44.42 g = 88.9 % from the theoretical amount.

#### Example 11

5 Preparation of a semicarbazide from hexamethylene diisocyanate.

33.6 g (200 mmole) of hexamethylenediisocyanate in 33.6 g of dipropylene glycol dimethyl ether was added to 24 g (480 mmole) of hydrazinehydrate in 27 g of isopropanol and 24 g of of dipropylene glycol dimethyl ether while keeping the temperature below 25 °C by cooling with ice. A white precipitate appeared. After stirring for 30 min the precipitate was filtered of and rinsed with dipropylene glycol dimethyl ether. The product was dried at 80 °C. The yield was 41.95 g = 84.9 %  
15 from the theoretical amount.

#### Example 12

Preparation of a semicarbazide from a commercial mixture of toluene diisocynate.

20 34.8 g (200 mmole) of a commercial mixture of toluene diisocynate in 33.6 g of dipropylene glycol dimethyl ether was added to 24 g (480 mmole) of hydrazine in 24 g of isopropanol and 24 g of water while keeping the temperature below 25 °C by cooling with ice. A white precipitate appeared. After  
25 stirring for 30 min the precipitate was filtered of and rinsed with dipropylene glycol dimethyl ether. The product was dried at 80 °C

The yield was 34.78 g = 69.3 % from the theoretical amount.

Example 13

Preparation of a semicarbazide from 3-isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanate

5           44.4 g (200 mmole) of IPDI in 33.6 g of dipropylene glycol dimethyl ether was added to 24 g (480 mmole) of hydrazine in 24 g of isopropanol and 24 g of water while keeping the temperature below 25 °C by cooling with ice. The mixture was stirred for 1 hr and the solvents were evaporated. The  
10 mixture was cristalized from isopropanol.

Example 14

Preparation of a grind and of a dispersion of adipic dihydrazide.

15           Adipic dihydrazide was ground as a pure powder or it was ground in a 1:1 weight ratio in di(ethylhexyl) adipate in the presence of 0.5 % of Triton X-100. By increasing the dispersioning time and the speed of the stirring blade smaller particle sizes could be obtained. The grinds and dispersions  
20 which were obtained are presented in Table I. The range of the particle size in the dispersions were measured by microscopy

Table 1 Particle sizes of adipic dihydrazide in a pure grind or as a dispersion in di(ethylhexyl) adipate

Example	medium	particle size of adipic dihydrazide in the medium ( $\mu\text{m}$ )
		Range
14 A	Pure	30-300
14 B	pure, ground	30-250
14 C	di(ethylhexyl)adipate	40-150
14 D	di(ethylhexyl)adipate	30- 60
14 E	di(ethylhexyl)adipate	5- 40
14 F	di(ethylhexyl)adipate	0.5-13

5

#### Example 15

Preparation of a dispersion of adipic hydrazide in different liquid materials which are none non-reactive towards the adipic dihydrazide.

10

Adipic hydrazide was ground in a 1:1 ratio in liquid materials which were non-reactive towards the adipic dihydrazide in the presence of 0.5 % of Triton X-100 by a Dispermat pearl mill configuration for 1.5 hrs at 5000 rpm. The range of the particle size in the dispersions depending on the

15

medium were measured by microscopy. The results are presented in Table 2. The results show that the values for the particle size in a more polar medium are slightly less than in an apolar medium.

**Tabl 2 Particle size of adipic dihydrazide dispersion in several media**

5

Example	medium	particle size of adipic dihydrazide in the medium ( $\mu\text{m}$ )
		range
15A	di(ethylhexyl)adipate	30 - 60
15B	dibutyl phtalate	30 - 60
15C	dioctyl phtalate	30 - 60
15D	dibutyl sebacate	30 - 60
15 <sup>E</sup>	polyethylene glycol	10 - 30
15F	tributoxyethylphosphate	10 - 30
15G	soybean lecithin	10 - 30
15H	N-methyl pyrrolidone	10 - 30
15I	dipropylene glycol	10 - 30
	dimethylether	

#### Example 16

Preparation of a dispersion of several dihydrazides, disemicarbazides, a di(sulphonylhdyrazide), amine salts.

10 Several dihydrazides, disemicarbazides, sulphonyl-  
dihydrazides and diamine salts were ground in di(ethylhexyl)  
adipate or in tributoxyethyl phosphate or in N-methylpyrroli-  
don by a Dispermat pearl mill configuration for 1.5 hrs at  
5000 rpm. The products which were ground were: carbodihydrazi-  
15 de, oxalic dihydrazide, succinic dihydrazide, adipic dihydra-  
zide, sebacic dihydrazide, dodecanoic dihydrazide, isophtalic  
dihydrazide, the products of example 10, 11, 12 and 13, 4,4'-



oxybis(benzenesulphonylhydrazide), guanidine hydrochloride, lysine.

In all cases the particle sizes of the hydrogen reactive materials in the dispersions were measured by microscopy . The ranges in di(ethylhexyl) adipate were comparable and were between 30 and 60  $\mu\text{m}$ . The values in tributoxyethyl phosphate or in N-methylpyrrolidon were slightly less and were 10-30  $\mu\text{m}$ .

#### 10                    Example 17

Kinetics of the curing of the prepolymers of example 1, 2, 3 and 4 with adipic dihydrazide at several temperatures and times, measured by infrared spectroscopy.

The reaction of several the prepolymers of example 15 1, 2, 3 and 4 with the adipic hydrazide dispersion of example 15 A (containing 5.716 meq of hydrazide/g) was followed at several temperatures by infrared spectroscopy. Further the pot-life of the mixtures at 50 °C were controled.

50 gr of a polyurethane prepolymer of example 1, 2, 20 3, or 4 was mixed with a stoichiometric amount of the adipic dihydrazide dispersion and a film was prepared onto a sodium chloride cell. An Infrared spectrum was prepared which showed a large NCO signal at  $2260\text{ cm}^{-1}$ . The cell was heated at 140, 160 or at 180 °C for several minutes and the decrease of the 25 NCO-signal was measured by IR-spectroscopy. The results are presented in Table 3.

The results show that the IPDI-based prepolymers from example 1 and 2 are more reactive than the TDI-based prepolymers from example 3 and 4, which is indicated by a faster 30 disappearance of the NCO-signal. There is not a significant difference in reactivity between the polyether and the polyes-

ter prepolymers.

Further the mixtures were stable for at least 6 weeks at 50 °C and at that moment the intensity of the signals of the NCO in the IR-spectrum were comparable with that of the  
5 freshly prepared mixtures.

*Table 3 decrease of the NCO signal in the infrared spectrum during the curing reaction of isocyanate functional prepolymers of example 1, 2, 3 and 4 with an adipic acid dispersion  
10 in di(ethylhexyl) adipate*

Product of Example	Curing Temperature (°C)	amount of remaining NCO (%) after <sup>a</sup>			
		4 min	6 min	9 min	15 min
1	140	19.0	5.7	2.5	1.2
	160	1.5	0,3	0	0.3
2	140	26.5	5.9	2.2	1.2
	160	1.2	0.1	0	0
3	140	na	78.9	55.9	49.6
	160	na	25.2	10.3	8.2
	180	17.4	9	5.5	2.2
	200	3.2	1.5	1.0	0.7
4	140	na	89.0	58.8	51.1
	160	na	49.7	11.5	8.5
	180	19.4	9.8	5.6	2.4
	200	5.4	2.7	1.5	1.2

Notes to table 3:

a) determined by measuring the area of the signal at 2260-70  
15 cm<sup>-1</sup> from the NCO-signal regarding to the carbonyl signal at 1740 cm<sup>-1</sup>.

b) na;= not available

#### Example 18

20 Kinetics of the film formation by curing of the polyurethane prepolymer of example 2 and 4 with adipic dihydrazide or carbodihydrazide at several temperatures and times.

50 gr of polyurethane prepolymer of example 2 (based on IPDI, which is an alifatic diisocyanate) or 4 (based on TDI, which is an aromatic diisocyanate) were mixed with an stoichiometric amount of the adipic dihydrazide dispersion of example 15 A or of the carbodihydrazide dispersion of example 16 and the mixtures were applied onto release paper. The curing of the films was checked at 120, 140 and at 160 °C at 1, 2, 3, 6 and 12 min. The results are presented in tabel 5. Both, aromatic and aliphatic prepolymers are completely reacted with the carbodihydrazide or with the adipic dihydrazide after 3 min. at 160°C. Regarding to example 17 the reaction is faster because the sodium chloride cell needs more time for warming up than release paper. When the film formation was complete flexible films were obtained.

**Table 4:** Film formation by curing of a polyurethane prepolymer of example 2 and 4 with adipic dihydrazide or carbodihydrazide at several temperatures and times

polyurethane of example	hydrogen reactive material	curing temperature (°C)	phase of the film " at a curing time of				
			1 min	2 min	3min	6 min	12 min
2	adipic dihydrazide	120	w	w	w	t	r
		140	t	r-i	r	r	r
		160	r-i	r	r	r	r
2	carbodihydrazide	120	w	w	t	t	r
		140	t	t	r-i	r	r
		160	r-i	r	r	r	r
4	adipic hydrazide	140	w	w	w	w	t
		160	r-i	r	r	r	r
4	carbodihydrazide	140	r-i	r	r	r	r
		160	r-i	r	r	r	r

#### Notes to Table 4

a) w : the mixture is still wet; no reaction is observed

t : the mixture is tacky; a partial reaction is effected

r-i : film formation is effected, but the film is not strong, which means that the reaction is incomplete

r : complete film formation is effected

#### Example 19

Preparation of films by curing a prepolymer of example 2 and adipic hydrazide powder or dispersion of exam-

ple 14 and measurement of the homogeneity of the films depending on the particle size of the adipic dihydrazide.

3.48 g (20 mmole) of ground adipic dihydrazide or 7.00 g (20 mmole) of an adipic dihydrazide dispersion in di(ethylhexyl)adipate of example 15 A was stirred into 50 g (containing 40 meq of NCO) of the prepolymer of example 2. Films of 200  $\mu$ m were prepared onto a black coated glossy paper and heated for 3 min at 160°C. The gloss of the films was measured by a reflectometer. Further films of 200  $\mu$  were prepared on transparant polyester sheets and the transparency of the films was determined by measuring the transmission by spectroscopy at 550 nm on a Hitachi model 101 spectrophoto-meter. The gloss and the transparency of the films is a measure for the homogeneity of the films The results of the tests are in table 6. It appeared that when the particle size of the adipic dihydrazide was small, the gloss and the transparency of the films were maximal.

*Tabl 5 Homogeneity of cured films depending on the particle size of the adipic dihydrazide*

adipic hydrazide grind originated from example	particle size of the adipic dihydrazide in the grind (μm)		gloss of cured films of 200 μm	transmission of cured films of 200μm (%)
	range	average		
14 A	30 - 300	150-200	7.8	52.2
14 B	30 - 250	100-120	8.5	64.5
14 C	40 - 150	50-100	27	85.0
14 D	30 - 60	30-40	46	93.5
14 E	5 - 40	15-25	60	94.6
14 F	0.5 - 13	3-10	95	97.0

#### Example 20

Preparation of a film by curing a polyether polyurethane prepolymer and a adipic dihydrazide dispersion and comparing the film with the film of example 8 and of example 9.

9.28 g (26.5 mmole) of an adipic dihydrazide dispersion of example 15 A was stirred into 50 g (containing 53 meq of NCO) of the prepolymer of example 1. Films of 200 μm were prepared and reacted for 3 min at 160 °C. The mechanical properties of the films were determined and compared to those of the films of the high solid systems of comparative examples 8 and 9. The results are shown in table 6.

The results show that regarding to the films of example 8 and 9 the maximal strenght and elongation of the film of example 20 is much higher. The tensile strenght at 100 and 200 MPa is much more than that of example 9 and compa-

rable with that of example 8. Regarding to example 8 there is a further advantage that no butanone oxime is released.

Table 6: mechanical properties of the films of a polyether polyurethane cured with adipic di-hydrazide regarding to the films of example 8 and of example 9.

Film of example	Mechanical properties (MPa) <sup>a)</sup>					
	M-100	M-200	M-300	M400	UTS	Elongation
8	2.6	3.8	-	-	4.7	260
9	0.6	1.2	-	-	1.3	220
20	2.8	4.4	5.8	7.7	7.8	405

notes to table 6:

a) MPa is megapascal ( $10^6 \text{ Nm}^{-2}$ ). The mechanical properties and the elongation are measured with films which were stretched at a thickness of 200  $\mu\text{m}$  on a MTS Synergie 200 apparatus. The values at M-50, M-100, M-150, M-200, M-300 give tensile strenghts of the films while stretching them for respectively 50, 100, 150, 200, 300 %. The UTS is the ultimate tensile strenght just before the film breaks. The elongation is the maximal elongation before the film breaks.

#### Example 21

Preparation of coatings on glass by curing a polyisocyanate and the adipic hydrazide dispersion of example 15A.

50 g of N,N',N''- tris(6-isocyanatohexyl)isocyanurate or of, N,N'-bis(6-isocyanato-hexyl-N-(6-isocyanatohexylamido)urea was mixed with a stoichiometric amount of the

adipic hydrazide dispersion of example 15A or of the carbodi-hydrazide dispersion of example 16. 200  $\mu\text{m}$  films were prepared on glass and heated for 6 min at 160 °C. Hard coating surfaces were obtained with a good adhesion to the glass.

5

#### Example 22

Preparation of a film by curing a polyurethane prepolymer and a dispersion of a hydrogen reactive material of example 16.

10            50 g of the polyurethane prepolymer of example 2 was mixed with a stoichiometric amount of the dispersions of example 16 and the mixtures were applied onto release paper. The curing of the films was checked at 140 or 160 °C after 3 min and after 12 min. When no film formation was observed the  
15 curing was checked at 220 and 250 °C. The results are presented in tabel 7.

          The results show that the dihydrazides, disemicarbazides and some diamine salts react with a isocyanate functional polyurethane prepolymer to form a film. These films are  
20 flexible. The table further shows that the reactivity of the used dihydrazides is comparable with that of the sulphonyldihydrazide used and both are more reactive than the semicarbazides used. The amine salts need a prolonged heating at higher temperatures before they react.



**Table 7** Film formation by curing the polyurethane prepolymer of example 2 and a dihydrazide, disemicarbazide, and a diamine

5	hydrogen reactive material	phase of the film <sup>a)</sup> at a curing temperature and time of						
		140 °C		160 °C		220 °C		250 °C
		3 min	12 min	3 min	12 min	3 min	12 min	3 min
10	carbodihydrazide	r-i	r	r	r	--	--	--
	oxalic dihydrazide	t	r	r	r	--	--	--
	succinic dihydrazide	t	r	r	r	--	--	--
	adipic dihydrazide	r	r	r	r	--	--	--
	sebacic dihydrazide	r	r	r	r	--	--	--
	dodecanoic dihydrazide	r	r	r	r	--	--	--
	isophthalic dihydrazide	r	r	r	r	--	--	--
15	4,4'-methylenebis-(cyclohexylisemicarbazide)	w	w	w	t	r	--	--
	hexamethylene disemicarbazide	w	w	t	r	r	--	--
	tolylidisemicarbazide	w	w	w	t	r	--	--
	3-semicarbazidomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylsemicarbazide	w	w	w	r-i	r	--	--
20	4,4'-oxybis-(benzenesulphonylhydrazide)	r	r	r	r	--	--	--
	guanidinehydrochloride	w	w	w	w	w	r	r-i
	lysine	w	w	w	w	t	r	r-i

25 notes to Table 7:

a) w : the mixture is still wet; no reaction is observed  
t : the mixture is tacky ; a partial reaction is effected

r-i : film formation is effected, but the film is not  
30 strong, which means that the reaction is incomplete

r : complete film formation is effected

#### Example 23

Preparation of a film by curing a polyepoxide and a adipic dihydrazide or a carbodihydrazide dispersion

50 g (138.7 mmole) of Tetrad-X , which is a polyepoxide material obtainable from Mitsubishi, was mixed with a stoichiometric amount of the adipic hydrazide dispersion of example 15 A or the carbodihydrazide of example 16. The products were applied onto release paper and heated at 140 and at 160 °C. The mixtures were cured after 6 min at 160 °C or after 3 min at 180 °C. Brittle films were obtained.

#### Example 24

Preparation of a film by curing a poly ketone functional compound and a adipic dihydrazide dispersion or a carbodihydrazide dispersion.

The products of example 5, 6 and 7 and a mixture 20 % of example 7 + 80 % of example 5 were mixed with a stoichiometric amount of the adipic dihydrazide dispersion of example 15 A or with the carbodihydrazide dispersion of example 16. The films were cured at 160 °C during 3 min. The film formation was complete. The films of the cured examples 5 and 6 were very soft, sticky and flexible. The film of the cured mixture was flexible and the film of the cured example 7 was very hard.

#### Example 25

Preparation of a film by curing a polyanhydride functional compound and a adipic dihydrazide dispersion.

20 gr of the styrene/anhydride copolymers, known as SMA 1000, SMA-2000 and SMA 3000 obtainable from Elf Atochem were mixed with 8 g of 1-methoxy-propanol at 80 °C until the

mixtures were dissolved. The solutions were cooled down and mixed with a stoichiometric amount of the adipic dihydrazide dispersion of example 15 A or with the carbonyldiurea dispersion of example 16 and applied onto glass or onto release paper. The mixtures were cured at 160 ° C for 6 min onto glass or for 4 min onto release paper. The coatings obtained were extremely hard and brittle.

#### Example 26

10 Preparation of a coated textile to be used as synthetic leather.

A coated textile was prepared by direct coating comprising:

- 15 - Preparation of an adhesion coat onto textile: 150  $\mu$ m of a mixture of 100 g RU-4049, 0.7 g of RM-4456, 5.0 g of XR-5580 and 5 g water (products obtainable from Stahl Holland) was applied onto textile by knife over roll and the coated textile was dried for 3 min at 80 °C.
- 20 - Preparation of a coat from a solvent free material onto the thus obtained coated textile: 400  $\mu$  of a mixture of 100 g of Example 1 and 21 g of the adipic dihydrazide dispersion of example 15 A was applied onto the coated textile. The coating was cured in an oven at 160 ° for 3 min.
- The coating was embossed at 190 °C.

25

#### Example 27

Preparation of a double sided coated textile which may be used as synthetic leather.

30 A double sided coated textile was prepared by direct coating by repeating the procedure of example 26 onto the other side of the textile.

### Example 28

Preparation of a coated textile to be used as synthetic leather by transfer coating.

A coated textile was prepared by transfer coating  
5 comprising:

- Preparation of a skincoat onto release paper: 150  $\mu\text{m}$  of a 1:1 mixture of RU-3952 and RU3953 (both are aqueous polyurethane dispersions obtainable from Stahl Holland) containing 10 % of PP-3215 (a black pigment obtainable from Stahl  
10 Holland) was applied onto release paper by knife over roll and the coated paper was dried at 80 °C for 3 min.
- Preparation of an intermediate coat from a solvent free material onto the coated release paper: 400  $\mu\text{m}$  of a mixture of 100 g of Example 1 and 21 g of the adipic hydrazide dispersion of example 15 A was applied onto the topcoat. The coating on the paper was cured in an oven at 160 ° for 3 min.
- Preparation of an adhesive coat onto the obtained intermediate coat: 150  $\mu\text{m}$  of SU-6241 (which is a solvent based polyurethane obtainable from Stahl Holland) containing 5 % of XR-  
20 8041 (which is a crosslinker obtainable from stahl Holland) was applied onto the intermediate coat.
- A piece of textile was laminated into the adhesive and the thus obtained material was dried at 120 °C for 2 min.
- The release paper was removed from the thus coated textile.

25

### Example 29

Preparation of a coated materials by transfer coating

The procedure of example 28 was repeated with the  
30 exception that the textile was replaced by leather, non-woven or a coagulated polyurethane substrate.

### Example 30

- Preparation of a coated polyvinylchloride to be
- 5 used as synthetic leather by transfer coating
- Preparation of a skincoat onto release paper: 150  $\mu\text{m}$  of EX-51-550 ( a solvent based polyurethane dispersions obtainable from Stahl Holland was applied onto release paper by knife over roll and the coated paper was dried at 80 °C for 3 min.
  - 10 — Preparation of a coat from a high solids material onto the coated release paper: 400  $\mu\text{m}$  of a mixture of 100 g of Example 2 and 17 g of the adipic hydrazide dispersion of example 15 A was applied onto the topcoat. The coating on the paper was cured in an oven at 160 ° for 3 min
  - 15 — Preparation of a compact polyvinylchloride substrate onto the high solids coat: 400  $\mu\text{m}$  of a polyvinylchloride paste was applied onto the high-solids coat
  - a piece of textile was laminated in the polyvinyl chloride paste and the polyvinyl chloride was cured by 2 min at 160
  - 20 °C followed by 1 min at 220 °C.
  - the release paper was removed from the thus coated polyvinylchloride on textile..

### Example 31

- 25 Preparation of a moulded material by inmould coating

A mixture of 100 g of example 2, 20 g of N,N',N''-tris(6-isocyanatohexyl)isocyanurate of and 37 g of the adipic hydrazide dispersion of example 15 A was diluted with 50 g of

30 butylacetate and heated to 50 °C while mixing. The mixture was sprayed into a metallic matrix until a coating of about 400  $\mu\text{m}$

was obtained; the matrix was pretreated with a silicon and was heated at 180 °C during the spray process. The matrix was cooled down and the moulded material was removed.

### CONCLUSIES

1) Werkwijze voor de bereiding van een coating, een gecoat substraat, plakmiddel, film of vel, met het kenmerk, dat een mengsel van een polyisocyanaat functionele verbinding, een polyepoxide functionele verbinding, polyanhydride functionele verbinding of een polyketon functionele verbinding of polymeer enerzijds en een verbinding met reactieve waterstof anderzijds, welk mengsel niet of nauwelijks reactief is bij kamertemperatuur en hoog reactief is onder bepaalde vooraf gekozen omstandigheden, wordt aangebracht op een substraat bij kamertemperatuur, gevolgd door tot reactie brengen van de bovengenoemde verbindingen door verhogen van de temperatuur.

2) Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de verbinding met reactieve waterstof bij kamertemperatuur een vaste stof is, zoals poeder, korrels, vlokken of maaisel of een mengsel ervan, welk mengsel bij voorkeur een fijn gemalen poeder is.

3) Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat de verbinding met reactieve waterstof in het mengsel aanwezig is in de vorm van een dispersie in een materiaal, dat met de verbinding met reactieve waterstof niet reageert.

4) Werkwijze volgens conclusie 2 of 3, met het kenmerk, dat de deeltjesgrootte van de poeder of dispersie van de verbinding met reactieve waterstof 0,5-200  $\mu\text{m}$ , bij voorkeur 0,5-60  $\mu\text{m}$  en bij meeste voorkeur 0,5-15  $\mu\text{m}$  bedraagt.

5) Werkwijze volgens conclusie 1-4, met het kenmerk, dat de verbinding met reactieve waterstof een polyhydrazide, een polysemicarbazide, een polysulfonylhydrazide, guanidine of een guanidine zout, een polyamine of een geblokt polyamine of

een carbodihydrazide is.

6) Werkwijze volgens conclusie 5, met het kenmerk, dat het polyhydrazide oxaaldihydrazide, malonzuurdihydrazide, barnsteenzuurdihydrazide, adipinezuurdihydrazide, sebacine-  
5 zuurdihydrazide, dodecaanzuurdihydrazide, isoftaalzuurdihydrazide, piperazine-N,N'-dihydrazide, m-benzeen-dihydrazide of p-benzeen-dihydrazide is.

7) Werkwijze volgens conclusie 5 of 6, met het kenmerk, dat het polyhydrazide adipinezuurdihydrazide of carbodi-  
10 hydrazide is.

8) Werkwijze volgens conclusie 5, met het kenmerk, dat het polysemicarbazide ethaandisemicarbazide, butaandisemicarbazide, propaandisemicarbazide, hexaandisemicarbazide, para-  
benzeendisemicarbazide, toluen-2,4-disemicarbazide, toluen-  
15 2,6-disemicarbazide, bis(4-semicarbazidofenyl)ether, bis(4,4'-hydrazido)-3,3'-dimethoxybifenyl, di-N,N'-methyl-amino-ureum, 4,4'-methyleen-bis(cyclohexeensemicarbazide), 3-semicarbazido-methyl-3,5,5-trimethylcyclohexyl-semicarbazide of mengsels ervan is.

9) Werkwijze volgens conclusie 5, met het kenmerk, dat het polysulfonylhydraziden p,p'-oxybisbenzeensulfonyl-  
hydrazide; bis(methylhydrazido)sulfaat, bis(methylhydrazido-sulfonyl)piperazine, bis p-(hydrazidosulfonylamino)benzeen is.

10) Werkwijze volgens conclusie 5, met het kenmerk, dat  
25 het guanidinezout guanidinehydrochloride, guanidineacetaat, guanidinecarbonaat of guanidinenitraat is.

11) Werkwijze volgens conclusie 5, met het kenmerk, dat het polyamine of polyaminezout piperazine, piperazinediacea-  
taat, piperazinedihydrochloride, lysine, lysinehydraat, diaminoisoforondiacetaat of diaminoisoforondihydrochloride is.  
30

12) Werkwijze volgens conclusie 3, met het kenmerk, dat



het materiaal, dat met de verbinding met reactieve waterstof niet reageert een polyether, een polyester, een polycarbonaat, een polyacrylaat, een polyvinylalkylether, een polyurethaan, al of niet gesubstitueerd door substituenten, die met de verbinding met reactieve waterstof niet reageren, en niet of nauwelijks reageren met het isocyanaat functionele verbinding is of een plastificeermiddel van de verbinding van ftaalalkylester, adipine alkylesters, sebacinealkylester, dodecaanalkylesters, polyesters, fosfaatesters, vetzure esters, rechte of vertakte natuurlijke of minerale oliën, gesulfoneerde oliën, geëthoxyleerde oliën, geëpoxideerde oliën, vetzuren, sulfonamiden, vetvloeistoffen, een aprotisch oplosmiddel of lecithine is of een mengsel hiervan, welk materiaal eventueel vermengd kan zijn met water.

13) Werkwijze volgens conclusie 1-12, met het kenmerk, dat het mengsel van de polyisocyanaat functionele verbinding, de polyepoxy functionele verbinding, of de polyketon functionele verbinding of polymeer en de verbinding met reactieve waterstof een oplosmiddel bevat in de hoeveelheid van minder dan 30%, bij voorkeur minder dan 10% en bij voorkeur 0% bevat.

14) Werkwijze volgens conclusies 1 tot 13, met het kenmerk, dat de polyisocyanaat functionele verbinding of polymeer, de polyketon functionele verbinding of polymeer, de polyepoxy functionele verbinding of polymeer of de polyanhyride of polymeer en de verbinding met reactieve waterstof met elkaar worden vermengd in een stoichiometrische verhouding van 0,5 tot 1,5, bij voorkeur 0,9-1,1 en vervolgens het verkregen mengsel op een substraat wordt aangebracht en het aldus beklede of geïmpregneerde substraat wordt verhit tot een temperatuur van 30-300°C gedurende 1-20 min. en bij voorkeur tot 80 tot 200°C gedurende 1-10 min.

15) Werkwijze volgens conclusies 1-13, met het kenmerk, dat de polyisocyanaat functionele verbinding of polymeer en de verbinding met reactieve waterstof met elkaar worden vermengd in een stoichiometrische verhouding van 0,5-1,5 en bij voor-  
5 keur 0,9-1,1, gevolgd door het aanbrengen op een substraat, waarna het bedekte of geïmpregneerde substraat wordt ondergedompeld in water van 20 tot 100°C gedurende 0,5-10 min.

16) Coating, gecoat substraat, plakmiddel, film, vel of geïmpregneerd substraat, synthetisch leer, in mould coating,  
10 beklede leer-, beklede polyvinylchloride-, beklede non-woven-, beklede gecoaguleerde polyurethaansubstraten, waterdamp doorlatende beklede substraten etc. verkregen door toepassing van de werkwijze volgens één der voorgaande conclusies 1-15.

17) Bekledingsmengsel omvattende een mengsel van een  
15 polyisocyanaat functionele verbinding, een polyepoxide functionele verbinding, een polyanhydride functionele verbinding of een polyketon functionele verbinding of polymeer en een verbinding met reactieve waterstof, die niet of nauwelijks reactief is bij kamertemperatuur en hoog reactief is onder bepaalde  
20 gekozen omstandigheden, welk bekledingsmengsel ten gebruike bij de werkwijze volgens conclusies 1-16.

18) Bekledingsmengsel volgens conclusie 17, met het kenmerk, dat het mengsel van de polyisocyanaat functionele verbinding, de polyepoxide functionele verbinding, polyanhydride functionele verbinding, of de polyketon functionele verbinding of het polymeer en de verbinding met reactieve waterstof stabiel is bij kamertemperatuur gedurende ten minste één dag.

19) Bekledingsmengsel volgens conclusie 17 of 18, met  
30 het kenmerk, dat het mengsel van de polyisocyanaat functionele verbinding, de polyepoxide functionele verbinding, polyanhy-

dride functionele verbinding of de polyketon functionele verbinding of polymeer met de verbinding met reactieve waterstof stabiel is bij kamertemperatuur als een één potsysteem.

20) Bekledingsmengsel volgens conclusies 17-19, met het  
5 kenmerk, dat bij kamertemperatuur de verbinding met reactieve waterstof een vaste stof is, zoals poeder, korrels, vlokken of een maalsel of een mengsel ervan, dat bij voorkeur een gemalen poeder is.

21) Bekledingsmengsel volgens conclusies 17-19, met het  
10 kenmerk, dat de verbinding met reactieve waterstof in het mengsel aanwezig is in gemalen vorm als dispersie in een materiaal, dat met de verbinding met reactieve waterstof niet reageert.

22) Bekledingsmengsel volgens conclusies 17-21, met het  
15 kenmerk, dat de deeltjesgrootte van de fijngemalen poeder of van de dispersie van de verbinding met reactieve waterstof 0,5-200  $\mu\text{m}$ , bij voorkeur 0,5-60  $\mu\text{m}$  en bij meeste voorkeur 0,5-15  $\mu\text{m}$  bedraagt.

